



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 58 233 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 08 J 3/24**  
C 08 J 7/16  
C 08 L 33/08  
C 08 K 9/08  
B 29 C 67/00

B1

②① Aktenzeichen: 101 58 233.1  
②② Anmeldetag: 23. 11. 2001  
②③ Offenlegungstag: 13. 3. 2003

DE 101 58 233 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:  
101 40 380. 1      23. 08. 2001  
  
⑦① Anmelder:  
Mülhaupt, Rolf, Prof.Dr., 79117 Freiburg, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Blumbach, Kramer & Partner GbR, 81245 München

⑦② Erfinder:  
Pfister, Andreas, 79104 Freiburg, DE; Mülhaupt,  
Rolf, Prof. Dr., 79117 Freiburg, DE; Landers,  
Rüdiger, 79104 Freiburg, DE; Walz, Uwe, Dr., 78465  
Konstanz, DE  
  
⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
DE 100 26 955 A1  
WO 01 34 371 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Reaktivsystem für das 3D-Drucken

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Reaktivsystem für das 3-D-Drucken, umfassend mindestens eine erste Komponente und mindestens eine zweite Komponente, wobei die erste und die zweite Komponente nach dem Hinzufügen eines flüssigen Mediums chemisch miteinander reagieren und einen vorzugsweise wasserbeständigen Feststoff bilden, wodurch 3-D-Objekte mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

101 58 233 A 1

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Reaktivsystem für das 3D-Drucken, umfassend mindestens eine erste Komponente und mindestens eine zweite Komponente, wobei die erste und die zweite Komponente nach dem Hinzufügen eines flüssigen Mediums chemisch miteinander reagieren und einen Feststoff mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, vorzugsweise verbesserten mechanischen Eigenschaften und/oder Wasserbeständigkeit, bilden.
- [0002] Beim 3D-Drucken wird ein Pulver, wie z. B. ein Keramik-, Metall-, oder Bulk-Polymerpulver schichtweise übereinander aufgetragen und jeweils mit einer Walze oder Fräse geglättet. Nach jedem Schichtauftrag wird das Pulver mittels einer Tinte nach dem Ink-Jet-Verfahren bedruckt. Die Tinte führt zu einer Verfestigung des Pulvers in der Schicht sowie zwischen den Schichten.
- [0003] Nach dem Druckprozess und einer gewissen Trocknungszeit wird das 3D-Objekt aus dem Pulverbett herausgenommen und von losem, unverklebten Pulver befreit. Das nicht verfestigte Pulver kann erneut im Druckprozess eingesetzt werden. Bei wasserlöslichen Polymeren muß das 3D-Objekt anschließend durch Nachbehandlung chemisch modifiziert und wasserunlöslich gemacht werden.
- [0004] Beim 3D-Druck befindet sich je nach verwendetem Pulver ein Binder entweder in der Tinte oder im Pulvermaterial.
- [0005] In der US-PS 5,204,055 ist eine 3D-Drucktechnik beschrieben, bei der ein Keramik-, Metall-, oder Kunststoff-Pulver (z. B. Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid) mit einem gelösten, flüssigen oder kolloidalen Binder verklebt wird, der mit einem Druckkopf als Tinte verteilt wird. Der Binder dringt in die poröse Pulverschicht ein und verbindet dabei die Pulverpartikel in und zwischen den Schichten miteinander. Der Binder kann organisch oder anorganisch sein.
- [0006] Bei den in der US-PS 5,204,055 beschriebenen organischen Bindern handelt es sich entweder um wasserlösliche Materialien (Cellulose-Binder), in flüchtigen organischen Lösungsmitteln lösliche Polymer-Harze (Butyral-Harze) oder Keramik-Vorstufen (Polycarbosilazan). In der US-PS 5,204,055 beschriebene anorganische Binder umfassen z. B. Tetraethylorthosilikat.
- [0007] Die durch das 3D-Drucken erhaltenen Objekte werden gemäß der US-PS 5,204,055 meist noch einer Nachbehandlung, wie z. B. Brennen, unterzogen, durch die der Binder entweder entfernt wird oder eine zusätzliche Verfestigung durch Sintern erfolgt. Der Nachteil der in dieser Patentschrift beschriebenen 3D-Drucktechnik liegt darin, dass es häufig zu Verstopfungen der Düsen durch den Binder kommt, und zwar vor allem dann, wenn hohe Dispersions-Konzentrationen eingesetzt werden.
- [0008] Befindet sich der Binder im Pulver, so wird vom Druckkopf ein Lösungsmittel versprüht, welches den Binder auflöst und so eine Verklebung benachbarter Pulverpartikel hervorruft. Der Härtungsprozess erfolgt schließlich physikalisch durch die Verflüchtigung des Lösungsmittels.
- [0009] Bei den hierbei verwendeten Tinten unterscheidet man zwischen wasserhaltigen und nichtwasserhaltigen Tinten. Bei den nichtwasserhaltigen Tinten wurde in einem modifizierten 3D-Druckprozess zur Verklebung eines aus nur einer Komponente bestehenden Polymer-Pulvers (Polylactid) Chloroform eingesetzt (R. A. Giordano et al., J. Biomater. Sci. Polymer Edn., 1996, 8, 63-75). Die dabei erhaltenen 3D-Objekte zeichnen sich durch Wasserunlöslichkeit aus. Durch die Toxizität des verwendeten chlorierten organischen Lösungsmittels eignet sich dieses Verfahren jedoch nicht für den Einsatz in einer Office-Umgebung und ist nur für Spezialanwendungen sinnvoll. Die bei diesem Verfahren eingesetzten Druckköpfe sind außerdem deutlich teurer als Druckköpfe für wässrige Tinten.
- [0010] Die toxikologisch vorteilhafteren wässrigen Systeme lösen einen im Pulver enthaltenen Binder an, welcher durch die nachfolgende Trocknung das Pulver verklebt (US-PS 5,902,441). Gemäß der US-PS 5,902,441 kann die Tinte neben dem Wasser außerdem noch Prozesshilfen wie Feuchthaltemittel (vorzugsweise Glycerin), Flussratenbeschleuniger (z. B. Ethylenglykoldiacetat, Isopropanol) und Farbe enthalten. Bei den Bindern handelt es sich um wasserlösliche Polymere, Kohlenhydrate, Zucker, Zuckerderivate, Proteine und verschiedene anorganische Verbindungen. Wird als anorganisches Pulver Gips eingesetzt, so erfolgt durch wasserinduzierte Kristallveränderung mittels Kristallwassereinbau eine Verfestigung des Pulvers zum 3D-Objekt.
- [0011] Um die mechanischen Eigenschaften des Bauteils zu verbessern, werden gemäß der US-PS 5,902,441 dem Pulver neben dem Binder gegebenenfalls auch noch Füllstoffe (Stärke, z. B. Maltodextrin) und Fasern (z. B. Cellulosefasern, Graphitfasern, Glasfasern) beigemischt. Auch ein Beschichten des Füllstoffs mit dem Binder ist möglich. Fasern und Füllstoff sind in der Tinte entweder unlöslich, oder lösen sich viel langsamer als die Binderkomponente. Gegebenenfalls kann auch noch eine Druckhilfe (z. B. Lecithin, Polypropylenglycol) zugesetzt werden. Diese sorgt vor dem Druckprozess für eine schwache Haftung zwischen den Pulverpartikeln und reduziert dadurch Staubbildung sowie den Verzug innerhalb der bedruckten Schichten. Eine typische Zusammensetzung für ein solches Pulver gemäß der US-PS 5,902,441 kann der folgenden Tabelle 1 entnommen werden:

Tabelle 1

Pulverkomponente	Verwendetes Material	Zusammensetzung (Gew.-%)	Partikelgröße (µm)
Binder	Saccharose	30	10
Verstärkende Faser	Cellulose	10	100
Füllstoff	Maltodextrin	48,5	< 300
Stabilisierende Faser	Cellulose	10	60
Druckhilfe	Lecithin	1,5	-

[0012] Nach dem Reinigen des erhaltenen Objektes kann dieses noch verschiedenen Nachbehandlungsschritten unterzogen werden. Wärmebehandlung und Wachs- oder Harzinfiltration erhöhen die mechanische Festigkeit des Objektes. Infiltration reduziert die Porosität und macht das Objekt wasserbeständig. Außerdem sind noch Bestreichen und Besanden möglich.

[0013] Bei den bisherigen Systemen, bei welchen sich der Binder im Pulver befindet und über den Druckkopf lediglich ein Lösungsmittel hinzugefügt wird, findet der Abbindeprozess entweder während des Verdampfens eines organischen Lösungsmittels (Polylactid-System) oder von Wasser (wasserlösliche Polymere, Kohlenhydrate, Zucker, Zuckerderivate, Proteine) oder durch den Einbau von Kristallwasser (Gips) statt, und nicht durch eine rein chemische Reaktion (Reaktiv-Verklebung).

[0014] Bei den bekannten 3D-Objekten tritt daher das grundsätzliche Problem auf, dass sie durch Wasserkontakt wieder in ihre ursprünglichen Pulverkomponenten zerfallen. Auch bei den verwendeten Gips-Systemen erhält man keine wasserbeständigen Objekte, da die beim Prozess verwendete Wassermenge zu gering ist, um eine vollständige Kristallisation hervorzurufen. Wird außerdem abgebundener Gips nachträglich mit Wasser in Kontakt gebracht, findet ein Expansionssprung (hygroskopische Expansion) statt, der einen Verzug des 3D-Objektes zur Folge hat.

[0015] Die mechanischen Eigenschaften der bekannten 3D-Objekte sind nicht ausreichend gut und machen eine nachträgliche Infiltration häufig nötig.

[0016] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Reaktivsystem zu schaffen, das nach erfolgreichem Druckprozeß mit einem flüssigen Medium aufgrund einer chemischen Reaktion zwischen den Komponenten des Reaktivsystems 3D-Objekte mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, wie verbesserten mechanischen Eigenschaften und/oder Wasserbeständigkeit liefert.

[0017] Diese Aufgabe wird durch das Reaktivsystem gemäß Patentanspruch 1 der vorliegenden Erfindung gelöst.

[0018] Nachstehend wird das erfindungsgemäße Reaktivsystem im einzelnen erläutert.

[0019] Vorteile gegenüber den bisherigen Systemen sind beispielsweise eine verbesserte mechanische Festigkeit und/oder Wasserbeständigkeit bei nur geringem Schwund des erhaltenen 3D-Objektes.

[0020] Fig. 1 zeigt einen Probekörper, der aus einem erfindungsgemäßen Reaktivsystem hergestellt worden ist sowie als Vergleichsbeispiele Probekörper, die aus bekannten Pulversystemen für das 3D-Drucken hergestellt worden sind.

[0021] In seiner allgemeinsten Ausführungsform umfasst das Reaktivsystem der vorliegenden Erfindung mindestens eine erste Komponente und mindestens eine zweite Komponente, wobei die erste und die zweite Komponente nach dem Hinzufügen eines flüssigen Mediums, das als Lösungs- oder Quellmittel wirkt, chemisch miteinander reagieren. Die chemische Reaktion dient dabei zum Reaktiv-Verkleben der einzelnen Komponenten des Reaktivsystems innerhalb der Schicht, sowie zwischen den Schichten.

[0022] Bei einer spezielleren Ausführungsform des Reaktivsystems der vorliegenden Erfindung umfasst das Reaktivsystem mindestens einen Polyelektrolyten und mindestens eine weitere Reaktivkomponente, bei der es sich um mindestens einen weiteren Polyelektrolyten oder um mindestens eine anorganische Reaktivkomponente handelt.

[0023] Die Reaktiv-Verklebung beruht bei dieser Ausführungsform auf der Komplexbildung eines Polyelektrolyten durch eine oder mehrere der vorstehend genannten weiteren Reaktivkomponente(n).

[0024] Bei den Polyelektrolyten handelt es sich entweder um eine Polysäure (z. B. Polyacrylsäure), eine Polybase (z. B. Polyvinylpyridin), ein Polyanion (z. B. Natriumsalz der Polyacrylsäure) oder ein Polykation (z. B. Polyvinylpyridin-hydrochlorid).

[0025] Nachstehend werden sechs Arten von Polyelektrolyt-Reaktivsystemen als Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben.

#### Reaktivsystem 1

#### Reaktion einer/mehrerer Polysäure(n) mit einer/mehreren Polybase(n)

[0026] Dieses System besteht aus mindestens einer Polysäure sowie mindestens einer Polybase, die in einer Tinte, die Wasser, wässrig-organische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, sehr gut löslich oder quellbar (im Fall von Füllstoffen, die mit Polyelektrolyten gepropft sind) und nur schwach hygroskopisch sind und in gelöstem Zustand nur eine geringe Viskosität aufweisen.

[0027] Die Tinte aus der Druckdüse löst die Polyelektrolyten und verteilt diese schnell innerhalb des Pulverbettes. Sobald eine gelöste oder quellene Polysäure mit einer gelösten oder quellenden Polybase in Kontakt kommt, kommt es

zu einer chemischen Reaktion und damit zur Bildung eines vorzugsweise wasserbeständigen Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Komplexes. Eine Aushärtung und damit Reaktiv-Verklebung innerhalb der Schicht und zwischen den Schichten ist die Folge.

[0028] Durchschnittliche Partikelgrößen für die Polyelektrolyten liegen unter 300 µm. Typische durchschnittliche Partikelgrößen für die Polyelektrolyten liegen zwischen 1 und 300 µm, zwischen 20 und 150 µm, bevorzugter zwischen 30 und 100 µm und insbesondere zwischen 30 und 80 µm.

[0029] Die Reaktivkomponenten können neben der unimodalen auch eine polymodale (bimodale, trimodale) Korngrößenverteilung aufweisen. Bevorzugt wird die Verteilung so gewählt, daß die Pulverpartikel eine möglichst hohe Packungsdichte erzielen.

[0030] Geeignete Polysäuren/-basen sind Biopolymere, chemisch modifizierte Biopolymere und synthetische Polysäuren/-basen. Nachstehend sind nicht beschränkende Beispiele für diese Polyelektrolyten angegeben:

#### Polysäuren

[0031] Alginsäure, Gummi arabicum, Nucleinsäuren, Pektine, Proteine (Biopolymere), Carboxymethylcellulose, Ligninsulfonsäuren, säuremodifizierte Stärke (chemisch modifizierte Biopolymere), Polymethacrylsäure, Polymethacrylsäure-Copolymer mit Methylmethacrylat, Polyvinylsulfonsäure, Polystyrolsulfonsäure, Polyschwefelsäure, Polyvinylphosphonsäure, Polyvinylphosphorsäure, die Homo- und Copolymere von ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutaconsäure, Tiglinsäure und Methacrylsäure und die Anhydride dieser Carbonsäuren (z. B. Itaconsäureanhydrid). Diese Polycarbonsäureanhydride bilden Vorstufen der Polycarbonsäuren, welche durch Wasserkontakt in die Polycarbonsäure überführt werden. Weitere geeignete Polysäuren sind die Copolymere der Polysäuren mit Acrylamid, Acrylnitril, Acrylsäureestern, Vinylchlorid, Allylchlorid, Vinylacetat und 2-Hydroxyethylmethacrylat (synthetische Polyelektrolyte).

#### Polybasen

[0032] Chitosan (chemisch modifiziertes Biopolymer), Polylethylimin, lineares und verzweigtes Polyallylamin, Polyvinylamin, Polyvinylpyridin, Polydiallyldimethylamin, Poly[2-(N,N-dimethylamin)-ethylacrylat], Poly[4-(N,N-dimethylamin)methylstyrol] und die Copolymere der Polybasen mit Acrylamid, Acrylnitril und Acrylsäureestern (synthetische Polyelektrolyte).

[0033] Es ist nicht zwingend notwendig, daß Polysäure sowie Polybase in zwei verschiedenen Pulverkomponenten vorliegen. Es können auch Copolymere aus Polysäure und Polybase eingesetzt werden [z. B. Poly-(acrylsäure-co-vinylpyridin)], bei denen beide reaktive Gruppen (Säure- und Basegruppe) in einem Polyelektrolyten vorliegen.

[0034] Typische stöchiometrische Verhältnisse der reaktiven Gruppen der Polyelektrolyte (z. B. -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>) zueinander sind in der nachstehenden Tabelle 2 angegeben, wobei n(SH) und n(B) gemäß der nachstehenden Formel berechnet werden:

$$n(SH) = \frac{n(SH)}{n(SH) + n(B)} * 100\% \quad ; \quad n(B) = \frac{n(B)}{n(SH) + n(B)} * 100\%$$

Tabelle 2

Stöchiometrische Verhältnisse der reaktiven Gruppen	Typisch	Bevorzugt	Insbesondere
n (SH) Polysäure	20-80 %	40-60 %	~ 50 %
n (B) Polybase	80-20 %	60-40 %	~ 50 %

#### Reaktivsystem 2

Reaktion von einem/mehreren Polyanion(en) mit einem/mehreren Polykation(en)

[0035] Dieses System besteht aus mindestens einem Polyanion sowie mindestens einem Polykation, die in einer Tinte, die Wasser, wässrig-organische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, sehr gut löslich oder quellbar und nur schwach hygroskopisch sind und in gelöstem Zustand nur eine geringe Viskosität aufweisen.

[0036] Die Tinte aus der Druckdüse löst oder quellt die Polyelektrolyten und verteilt diese schnell innerhalb des Pulverbettes. Sobald ein gelöstes oder gequollenes Polyanion mit einem gelösten oder gequollenen Polykation in Kontakt kommt, kommt es zu einer chemischen Reaktion und damit zur Bildung eines vorzugsweise wasserbeständigen Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Komplexes. Eine Aushärtung und damit Reaktiv-Verklebung innerhalb der Schicht und zwischen den Schichten ist die Folge.

[0037] Die typischen Partikelgrößen für die Polyelektrolyten entsprechen den für die Polyelektrolyten des Reaktivsystems 1 genannten Partikelgrößen. Die Reaktivkomponenten können neben der unimodalen auch eine polymodale (z. B. bimodale, trimodale) Korngrößenverteilung aufweisen. Bevorzugt wird die Verteilung so gewählt, daß die Pulverpartikel eine möglichst hohe Packungsdichte erzielen.

[0038] Geeignete Polyanionen/-kationen sind Biopolymere, chemisch modifizierte Biopolymere und die Salze synthetischer Polysäuren/-basen. Nachstehend sind nicht beschränkende Beispiele für diese Polyelektrolyten angegeben:

#### Polyanionen

[0039] Die Natrium-, Ammonium- oder Kaliumsalze der vorstehend genannten Polysäuren (partiell oder vollständig neutralisiert).

#### Polykationen

[0040] Die Ammoniumverbindungen oder die quartären Ammoniumverbindungen (als Chloride) der vorstehend genannten Polybasen (partiell oder vollständig neutralisiert).

[0041] Typische stöchiometrische Verhältnisse der reaktiven Gruppen der Polyelektrolyte (z. B.  $-COO^-$ ,  $-SO_3^-$ ,  $-NH_3^+$ ) zueinander sind in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben, wobei  $n(S^-)$  und  $n(B^+)$  gemäß der nachstehenden Formel berechnet werden:

$$n(S^-) = \frac{n(S^-)}{n(S^-) + n(B^+)} * 100\% ; n(B^+) = \frac{n(B^+)}{n(S^-) + n(B^+)} * 100\%$$

Tabelle 3

Stöchiometrische Verhältnisse der reaktiven Gruppen	Typisch	Bevorzugt	Insbesondere
$n(S^-)$ Polyanion	20-80 %	40-60 %	~ 50 %
$n(B^+)$ Polykation	80-20 %	60-40 %	~ 50 %

#### Reaktivsystem 3

Reaktion einer/mehrerer Polysäure(n) mit einer/mehreren anorganischen Reaktivkomponente(n)

[0042] Das System besteht aus mindestens einer Polysäure, die in einer Tinte, die Wasser, wässrigorganische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, sehr gut löslich oder quellbar und nur schwach hygroskopisch ist und in gelöstem Zustand nur geringe Viskosität aufweist und aus mindestens einer anorganischen Reaktivkomponente, die in einer Tinte, die Wasser, wässrig-organische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, entweder löslich oder unlöslich und nur schwach hygroskopisch ist.

[0043] Die wasserhaltige Tinte aus der Druckdüse löst die wasserlöslichen Reaktivkomponenten auf und verteilt sie schnell innerhalb des Pulverbettes. Sobald eine gelöste oder gequollene Polysäure mit der anorganischen Reaktivkomponente in Kontakt kommt, reagiert die Polysäure mit der säureaktiven anorganischen Reaktivkomponente unter Neutralisation zu einem vorzugsweise wasserbeständigen Polyelektrolytkomplex. Eine Aushärtung und damit Reaktiv-Verklebung innerhalb der Schicht und zwischen den Schichten ist die Folge.

[0044] Typische Partikelgrößen für die Polyelektrolyten entsprechen den für das Reaktivsystem 1 angegebenen Partikelgrößen. Typische Partikelgrößen für die anorganischen Reaktivkomponenten liegen unter 300 µm. Typische durchschnittliche Partikelgrößen für die anorganischen Reaktivkomponenten liegen zwischen 1 und 300 µm, zwischen 5 und 150 µm, bevorzugter zwischen 20 und 100 µm und insbesondere zwischen 20 und 80 µm. Breite Korngrößenverteilungen sind bevorzugt. Besonders bevorzugt für die Wasserbeständigkeit der 3D-Objekte ist es, wenn ein Feinanteil von mindestens 10 Vol.-% unter 10 µm liegt. Allerdings sollte der Feinanteil nicht zu hoch gewählt werden, da es sonst zu Problemen mit dem Schichtauftrag, der Verteilung des flüssigen Mediums in der Schicht und übermäßiger Staubbildung kommen kann. Da das flüssige Medium durch die Inkjet-Druckköpfe mit einem gewissen Druck aufgetragen wird, besteht bei zu hohem Feinanteil auch die Gefahr der "Schichtzerstörung", da feines Pulver "weggeblasen" wird. Die Reaktivkomponenten können neben der unimodalen auch eine polymodale (bimodale, trimodale) Korngrößenverteilung aufweisen. Bevorzugt wird die Verteilung so gewählt, daß die Pulverpartikel eine möglichst hohe Packungsdichte erzielen.

[0045] Geeignete anorganische Reaktivkomponenten sind schwach hygroskopische Calcium-, Aluminium- und Zinksalze. Außerdem sind solche Verbindungen als anorganische Reaktivkomponenten geeignet, die gewöhnlich in der Dentalbranche mit Ionomeren benutzt werden, um Ionomerzemente zu bilden, wie Metalloxide, z. B. Zinkoxid, deren Sinterkeramiken und ionenfreisetzende Gläser, wie sie beispielsweise in den US-PSen 3.655.605, 3.814.717, 4.143.018, 4.209.434, 4.360.605, und 4.376.835 beschrieben sind.

[0046] Bevorzugte anorganische Reaktivkomponenten sind säurereaktive Komponenten. Bevorzugte Metalloxide umfassen Titandioxid, Zirkonoxid, Aluminiumoxid (neutral, sauer, basisch), Bariumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid sowie deren Sinterkeramiken wie z. B. Zinkoxid/Magnesiumoxid. Bevorzugte Metallsalze umfassen z. B. Aluminiumchlorid, Aluminiumstearat, Aluminiumsulfat, Aluminiumacetat, Calciumhydrogenphosphat, Calciumchlorid, Calciumhydroxid, Calciumlactat, Calciumsaccharat, Calciumhydrogenphosphat, Calciumchlorid, Calciumhydroxid, Calciumphosphat, Calciumacetat, Hydroxylapatit, Calciumnitrat, Calciumfluorborat, Zinkchlorid, Zinkstearat.

Zinkacetat, Zinkgluconat, Zinksulfat, Bariumnitrat, Strontiumnitrat, Magnesium-, Calcium-, Barium-, Aluminium-, Bor-, Zirkonium-, Hafnium-, Titan-, Chrom-, Vanadiumhydroxide und die Oxidhydroxide von Aluminium, Zirkonium, Hafnium, Titan, Chrom und Vanadium. Bevorzugte ionenfreisetzende Gläser umfassen Boratgläser, Phosphatgläser, Fluoraluminiumsilikatgläser und Calciumaluminiumsilikatgläser. Es können auch Mischungen der anorganischen Reaktivkomponenten verwendet werden.

[0047] Besonders bevorzugt sind Zinkoxid/Magnesiumoxid-Sinterkeramiken sowie Calciumaluminiumsilikatgläser.

[0048] Geeignete Polysäuren sind die vorstehend erwähnten. Bevorzugte Polysäuren sind die Homo- und Copolymere der Polyacrylsäure.

[0049] Typische Massenverhältnisse der Polysäure(n) und der anorganischen Verbindung(en) zueinander sind in der nachstehenden Tabelle 4 angegeben:

Tabelle 4

Massenverhältnis	Typisch	Bevorzugt	Insbesondere
Polysäure	> 2 %	5-75 %	5-25 %
Anorganische Verbindung mit mehrwertigem Kation	< 98 %	25-95 %	75-95 %

Reaktivsystem 4

Reaktion von einem/mehreren Polyanion(en) mit einer/mehreren anorganischen Reaktivkomponente(n)

[0050] Das System besteht aus mindestens einem Polyanion, das in einer Tinte, die Wasser, wässrigorganische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, sehr gut löslich oder quellbar und nur schwach hygroskopisch ist und in gelöstem Zustand nur geringe Viskosität aufweist und aus mindestens einer anorganischen Reaktivkomponente, die in einer Tinte, die Wasser, wässrig-organische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, entweder löslich oder unlöslich und nur schwach hygroskopisch ist.

[0051] Die wasserhaltige Tinte aus der Druckdüse löst die wasserlöslichen Reaktivkomponenten auf und verteilt sie schnell innerhalb des Pulverbettes. Sobald ein gelöstes oder gequollenes Polyanion mit der anorganischen Reaktivkomponente in Kontakt kommt, reagiert das Polyanion mit der anorganischen Reaktivkomponente unter Neutralisation und/oder Salzbildung zu einem vorzugsweise wasserbeständigem Polyelektrolytkomplex. Eine Aushärtung und damit Reaktiv-Verklebung innerhalb der Schicht und zwischen den Schichten ist die Folge.

[0052] Typische Partikelgrößen für die Polyelektrolyten und für die anorganischen Reaktivkomponenten entsprechen den für das Reaktivsystem 3 angegebenen Partikelgrößen. Die Reaktivkomponenten können neben der unimodalen auch eine polymodale (bimodale, trimodale) Korngrößenverteilung aufweisen. Bevorzugt wird die Verteilung so gewählt, daß die Pulverpartikel eine möglichst hohe Packungsdichte erzielen.

[0053] Geeignete Polyanionen sind die Anionen der bereits vorstehend erwähnten Polysäuren (partiell oder vollständig neutralisiert). Bevorzugte Polyanionen sind die Anionen der Homo- und Copolymere der Polyacrylsäure. Geeignete anorganische Reaktivkomponenten sind diejenigen, die für das Reaktivsystem 3 genannt worden sind.

[0054] Typische Massenverhältnisse des/der Polyanion(en) und der anorganischen Verbindung(en) zueinander sind in der nachstehenden Tabelle 5 angegeben:

Tabelle 5

Massenverhältnis	Typisch	Bevorzugt	Insbesondere
Polyanion	> 2 %	5-75 %	5-25 %
Anorganische Verbindung mit mehrwertigem Kation	< 98 %	25-95 %	75-95 %

Reaktivsystem 5

Reaktion einer/mehrerer Polybase(n) mit einer/mehreren anorganischen Reaktivkomponente(n)

[0055] Das System besteht aus mindestens einer Polybase, die in einer Tinte, die Wasser, wässrigorganische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, sehr gut löslich oder quellbar und nur schwach hygroskopisch ist und in gelöstem Zustand nur geringe Viskosität aufweist und aus mindestens einer anorganischen Reaktivkomponente, die in einer Tinte, die Wasser, wässrig-organische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, entweder löslich oder unlöslich und nur schwach hygroskopisch ist.

[0056] Die wasserhaltige Tinte aus der Druckdüse löst die wasserlöslichen Reaktivkomponenten auf und verteilt sie schnell innerhalb des Pulverbettes. Sobald eine gelöste oder gequollene Polybase mit der anorganischen Reaktivkompo-

nente in Kontakt kommt, reagiert die Polybase mit der anorganischen Reaktivkomponente unter Neutralisation zu einem vorzugsweise wasserbeständigen Polyelektrolytkomplex. Eine Aushärtung und damit Reaktiv-Verklebung innerhalb der Schicht und zwischen den Schichten ist die Folge.

[0057] Typische Partikelgrößen für die Polyelektrolyten und für die anorganischen Reaktivkomponenten entsprechen den für das Reaktivsystem 3 angegebenen Partikelgrößen. Die Reaktivkomponenten können neben der unimodalen auch eine polymodale (bimodale, trimodale) Korngrößenverteilung aufweisen. Bevorzugt wird die Verteilung so gewählt, daß die Pulverpartikel eine möglichst hohe Packungsdichte erzielen.

[0058] Geeignete Polybasen sind die vorstehend erwähnten Polybasen. Geeignete anorganische Reaktivkomponenten sind schwach hygroskopische Phosphate, Hydrogenphosphate, Diphosphate, Triphosphate, Sulfate, Sulfite, Disulfate, Thiosulfate, Tetraborate und deren wasserlösliche Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze.

[0059] Typische Massenverhältnisse der Polybase(n) und der anorganischen Verbindung(en) zueinander sind in der nachstehenden Tabelle 6 angegeben:

Tabelle 6

Massenverhältnis	Typisch	Bevorzugt	Insbesondere
Polybase	> 5 %	10-75 %	10-25 %
Anorganische Verbindung mit mehrwertigem Anion	< 95 %	25-90 %	75-90 %

Reaktivsystem 6

Reaktion von einem/mehreren Polykation(en) mit einer/mehreren anorganischen Reaktivkomponente(n)

[0060] Das System besteht aus mindestens einem Polykation, das in einer Tinte, die Wasser, wässrig-organische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, sehr gut löslich oder quellbar und nur schwach hygroskopisch ist und in gelöstem Zustand nur geringe Viskosität aufweist und aus mindestens einer anorganischen Reaktivkomponente, die in einer Tinte, die Wasser, wässrig-organische oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel umfasst, entweder löslich oder unlöslich und nur schwach hygroskopisch ist.

[0061] Die wasserhaltige Tinte aus der Druckdüse löst die wasserlöslichen Reaktivkomponenten auf und verteilt sie schnell innerhalb des Pulverbettes. Sobald ein gelöstes oder gequollenes Polykation mit der anorganischen Reaktivkomponente in Kontakt kommt, reagiert das Polykation mit der anorganischen Reaktivkomponente unter Neutralisation und/oder Salzbildung zu einem vorzugsweise wasserbeständigen Polyelektrolytkomplex. Eine Aushärtung und damit Reaktiv-Verklebung innerhalb der Schicht und zwischen den Schichten ist die Folge.

[0062] Typische Partikelgrößen für die Polyelektrolyten und für die anorganischen Reaktivkomponenten entsprechen den für das Reaktivsystem 2 angegebenen Partikelgrößen. Die Reaktivkomponenten können neben der unimodalen auch eine polymodale (bimodale, trimodale) Korngrößenverteilung aufweisen. Bevorzugt wird die Verteilung so gewählt, daß die Pulverpartikel eine möglichst hohe Packungsdichte erzielen.

[0063] Geeignete Polykationen sind die vorstehend genannten Polykationen. Geeignete anorganische Reaktivkomponenten sind diejenigen, die für das Reaktivsystem 5 genannt worden sind.

[0064] Typische Massenverhältnisse der Polykation(en) und der anorganischen Verbindung(en) zueinander sind in der nachstehenden Tabelle 7 angegeben:

Tabelle 7

Massenverhältnis	Typisch	Bevorzugt	Insbesondere
Polykation	> 5 %	10-75 %	10-25 %
Anorganische Verbindung mit mehrwertigem Anion	< 95 %	25-90 %	75-90 %

[0065] Es können auch Gemische der einzelnen Reaktivsysteme eingesetzt werden.

[0066] Es ist nicht zwingend notwendig, daß die jeweils beiden/mehreren Reaktivkomponenten der Reaktivsysteme 1-6 vor dem Druckprozeß als verschiedene Pulverkomponenten vorliegen. Sie können vorher entweder trocken zusammen gemischt oder aber zu einer einzigen Pulverkomponente compoundiert werden.

[0067] Darüber hinaus können Füllstoffe und/oder Fasern vor dem Mischen mit einem oder mehreren Polyelektrolyten oder mit der anorganischen Reaktivkomponente beschichtet werden. Letzteres dient zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit der 3D-Objekte. Durch das Beschichten erhält man anorganisch-organische Hybridsysteme. Werden die Polyelektrolyten auf die Füllstoffe und/oder Fasern gepfropft, erhält man eine noch bessere Haftung zwischen Füllstoff und Polyelektrolyt. Bei diesen Systemen besteht zwischen dem Füllstoff und der/dem Polybase/Polykation oder Polysäure/Polyanion eine kovalente Bindung. Zum Pfropfen werden Haftvermittler eingesetzt, die als Comonomer in der/dem Polybase/Polykation oder Polysäure/Polyanion enthalten sind. Ein geeigneter Haftvermittler ist z. B. 3-(Trimethoxysil-



lyl)propylmethacrylat.

**[0068]** Typische durchschnittliche Molekulargewichte der Polyelektrolyte in den Reaktivsystemen 1 bis 6 liegen zwischen 5000 und etwa 1.000.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 5000 und etwa 250.000 g/mol und insbesondere zwischen 5000 und etwa 100.000 g/mol. Mischungen aus nieder- und hochmolekularen Polyelektrolyten sind ebenfalls möglich, da diese die Flexibilität der erhaltenen 3D-Objekte erhöhen.

**[0069]** Wenn als Polybasen/Polykationen oder Polysäuren/Polyanionen Copolymere eingesetzt werden, die monomere Einheiten ohne reaktive Gruppen aufweisen (z. B. Acrylamid), müssen mindestens 10% der monomeren Einheiten aus Einheiten mit reaktiven Gruppen bestehen.

**[0070]** Gegebenenfalls kann die in den Reaktivsystemen 3 bis 6 verwendete anorganische Reaktivkomponente auch einer Oberflächenbehandlung unterzogen werden. Geeignete Oberflächenbehandlungen sind z. B. Waschen mit Säure, Behandlung mit Reaktionsverzögerern, wie z. B. Weinsäure, Behandlung mit einem Silan oder einem Silanolkupplungsmittel. Letzteres ist z. B. in der US-PS 5,332,429 im Zusammenhang mit Fluoraluminiumsilikatglas beschrieben.

**[0071]** Wasserlösliche anorganische Reaktivkomponenten können im Pulver und/oder der Tinte enthalten sein.

15

#### Reaktionsverzögerer

**[0072]** Da es sich bei Polyelektrolyt-Komplexierungen meist um schnelle Oberflächenreaktionen handelt, ist es teilweise nötig, einen Reaktionsverzögerer hinzuzufügen. Dieser verzögert die Aushärtungsreaktion und ermöglicht so eine bessere Diffusion des Reaktionspartners in den gelösten Polyelektrolyten. Somit erhält man eine größere Kontaktfläche zwischen den Reaktanten. Ferner wird dadurch auch die Bindung zweier Schichten untereinander verbessert. Die Reaktionsverzögerer können im Reaktivsystem, in der Tinte oder sowohl im Reaktivsystem als auch in der Tinte enthalten sein.

**[0073]** Geeignete anionische Reaktionsverzögerer für anorganische Polyelektrolytkomplexe sind Substrate mit einer höheren Komplexbildungskonstante zum mehrwertigen Kation als zum Polyelektrolyten, z. B. Salicylsäure, Weinsäure, Dihydroxyweinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und ihre Natrium- und Kaliumsalze, Natriumphosphat, Natriumdihydrogenphosphat sowie Natriumhydrogenphosphat. Normalerweise beträgt der maximale Anteil an Chelatbildner 20 Gew.-% bezogen auf die Polysäure. Ein bevorzugter Bereich liegt zwischen 0,01 und 10 Gew.-%.

**[0074]** Geeignete kationische Reaktionsverzögerer für Polyelektrolytkomplexe sind Substrate, welche Kationen freisetzen, die mit den Polysäuren keinen Feststoff, sondern nur ein Gel bilden, wie z. B. Magnesiumoxid und Zinnfluorid. Normalerweise beträgt der Anteil des kationischen Reaktionsverzögerers weniger als 25 Gew.-% bezogen auf die anorganischen Reaktivkomponenten, wobei ein Anteil zwischen 0,01 und 15 Gew.-% bevorzugt ist.

**[0075]** Typische durchschnittliche Partikelgrößen für die Reaktionsverzögerer liegen zwischen 1 und 100 µm.

35

#### Füllstoffe/Fasern

**[0076]** Um die mechanischen Eigenschaften der Objekte zu variieren und zu verbessern, kann das Reaktivsystem auch noch Füllstoffe und/oder Fasern enthalten. Diese können dem Reaktivsystem entweder trocken beigemischt werden oder mit einem/einer oder mehreren Polyelektrolyten, anorganischen Reaktivkomponente(n) oder Reaktionsverzögerer(n) beschichtet sein. Wie vorstehend beschrieben kann es sich dabei auch um gepfropfte Füllstoffe/Fasern handeln.

**[0077]** Die Füllstoffe und Fasern sind entweder wasserunlöslich oder nur sehr schwach in Wasser löslich und benetzen sehr schnell. Geeignete Füllstoffe und Fasern umfassen Materialien, wie sie bereits für Kunststoffe eingesetzt werden. Beispiele dafür sind im "Handbook of Fillers" (G. Wypych "Handbook of Fillers", 2. Auflage, ChemTec Publishing, Toronto, 1999) beschrieben.

**[0078]** Als Füllstoffe werden bevorzugt Keramiken, Gläser, natürlich vorkommende Materialien und deren synthetischen Derivate und polymere Füllstoffe eingesetzt, wie z. B. Sand, Quarz, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Aluminiumhydroxid, Nitride (z. B. Siliciumnitrid), Kaolin, Talk, Wollastonit, Feldspat, Glimmer, Stärke, Stärkederivate, Cellulose, Cellulosederivate, Zinkglas, Borsilikatglas, Polycarbonate, Polyepoxide, Polyethylen und alle Materialien die bereits bei den Reaktivsystemen genannt wurden und die vorstehend genannten Bedingungen erfüllen.

**[0079]** Als Fasern werden bevorzugt polymere Fasern, keramische Fasern, natürliche Fasern, Kohlefasern und Glasfasern eingesetzt. Beispiele umfassen Fasern aus Cellulose, Cellulose-Derivaten, Holz, Polypropylen, Aramid, Siliciumcarbid, Aluminiumsilikat und aus allen Materialien, die bereits bei den Reaktivsystemen genannt wurden und die vorstehend genannten Bedingungen erfüllen.

**[0080]** Typische Partikelgrößen für Füllstoffe und Fasern liegen zwischen 20 und 150 µm. Werden die Fasern oder Füllstoffe wie vorstehend beschrieben noch beschichtet, kann ihre Primär-Partikelgröße auch < 1 µm sein.

**[0081]** Die Füllstoffe können neben der unimodalen auch eine polymodale (z. B. bimodale, trimodale) Korngrößenverteilung aufweisen. Bevorzugt wird die Verteilung so gewählt, daß die Pulverpartikel eine möglichst hohe Packungsdichte erzielen.

60

#### Flexibilisatoren

**[0082]** Um die Flexibilität der Bauteile zu erhöhen können dem System auch kleine Mengen an wasserlöslichen Polymeren als Flexibilisatoren zugesetzt werden. Um wasserbeständige 3D-Objekte zu erhalten, darf die Menge an wasserlöslichem Polymer nicht zu groß sein. Die mechanische Festigkeit der 3D-Objekte wird allerdings nicht primär durch die Flexibilisatoren, sondern hauptsächlich durch das chemische Reaktivsystem bestimmt. Typische durchschnittliche Partikelgrößen der Flexibilisatoren liegen zwischen 10 und 100 µm.

**[0083]** Geeignete Polymere sind z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon (und dessen Copolymere), Gelatine und vernetzte Stärke.



[0084] Dem System können als Spezialreaktivsystem ferner auch radikalisch polymerisierbare Komponenten zugesetzt werden, die eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen besitzen. Solche Systeme sind in Kombination mit Ionomerzementen bereits in der Dentalbranche weithin bekannt und werden beispielsweise in den US-PSen 5,154,762 und 6,136,885 beschrieben.

[0085] Die radikalisch polymerisierbaren Komponenten sind vorzugsweise wasserlöslich und können im Pulver und/oder der Tinte enthalten sein.

[0086] Dabei kann es sich um Monomere, Oligomere, Prepolymere oder Polymere handeln.

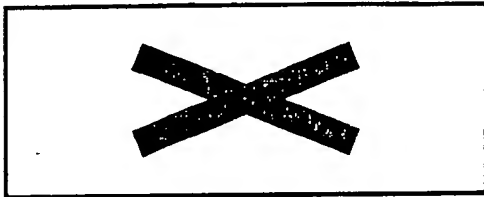
[0087] Bevorzugt handelt es sich um wasserlösliche Mono-, Di- und Polymethacrylate mit einer niedrigen Viskosität in Wasser, wie z. B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, 1-Hydroxypropylmethacrylat, Polyethylenglycolmonomethacrylate (z. B. Molekulargewicht = 400), Ethylenglycolmethacrylat, Glycerinmonomethacrylat, Methylmethacrylat, 2-tert-Butylaminomethylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Ethyltriglycolmonomethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Methacrylsäure, Polyethylenglycoldimethacrylate (z. B. Molekulargewicht = 400), Glycerindimethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Urethandimethacrylat, Bis-EMA (Ethoxyliertes Bisphenol-A-dimethacrylat) sowie Polymethacrylate (Homo- und Copolymere) der genannten Mono- und Dimethacrylate. Besonders bevorzugt handelt es sich um Mono- und Dimethacrylate.

[0088] Bevorzugt handelt es sich auch um Metallsalze von Methacrylat und Acrylat, wie z. B. Natriummethacrylat, Kaliummethacrylat, Ammoniummethacrylat, Magnesiummethacrylat, Calciummethacrylat, Aluminiummethacrylat, Zinkmethacrylat, Zirkonmethacrylat, Zirkontrihydroxymonomethacrylat, Zirkondihydroxydimethacrylat, Natriumacrylat, Kaliumacrylat, Ammoniumacrylat, Magnesiumacrylat, Calciumacrylat, Aluminiumacrylat, Zinkacrylat, Zirkonacrylat, Zirkontrihydroxymonoacrylat, Zirkondihydroxyacrylat.

[0089] Bevorzugt können auch Komponenten eingesetzt werden, die ethylenisch ungesättigte Gruppen und Säuregruppen (z. B. -COOH) oder ethylenisch ungesättigte Gruppen, Säuregruppen (z. B. -COOH) und Basegruppen (z. B. -NH<sub>2</sub>) in einer Komponente enthalten. Dazu zählen die Säureester, die aus den oben genannten Mono- und Dimethacrylaten mit den bei dem Reaktivsystem 1 genannten Polysäuren oder den Copolymeren aus Polysäure und Polybase gebildet werden können.

[0090] Insbesondere handelt es sich dabei um Systeme, die in der US-PS 5,925,715 (Spalte 3, Zeile 31 bis Spalte 7, Zeile 10) als sogenannte "photohärtbare Ionomere" ("photocurable ionomers") bezeichnet werden. Diese "photohärtbaren Ionomere" haben genügend ionische Gruppen (z. B. -COOH), die in Anwesenheit von Wasser eine Reaktion mit der anorganischen Reaktivkomponente aus den Reaktivsystemen 3 und 4 (z. B. Zinkoxid), mit dem Polykation aus den Reaktivsystemen 2 und 6 (z. B. Polyvinylpyridin-hydrochlorid) oder der Polybase aus den Reaktivsystemen 1 und 5 (z. B. Polyvinylpyridin) eingehen können, und zusätzlich genügend ethylenisch ungesättigte Gruppen, um eine durch ein Redoxsystem initiierte Polymerisation eingehen zu können.

[0091] Bevorzugt können auch ethylenisch ungesättigte Phosphorsäureester und deren Salze eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in den US-PSen 4,499,254, 4,222,780, 4,235,633, 4,259,117, 4,368,043 und 4,514,342 beschrieben werden. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um ethylenisch ungesättigte Methacrylatmonophosphate der Formel:



worin R eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2-40 Kohlenstoffatomen mit einer Valenz von n+1 ist. R kann von einem oder mehreren Sauerstoffatomen unterbrochen sein, gegebenenfalls mit Halogenatomen, Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sein und eine aliphatische Gruppe, eine cycloaliphatische Gruppe oder eine Arylgruppe umfassen. n ist eine ganze Zahl mit mindestens dem Wert 1, vorzugsweise 1 oder 2.

[0092] Insbesondere handelt es sich dabei z. B. um Hydroxyethylmethacrylatmonophosphat, Glycerindimethacrylatphosphat, Hydroxypropylmethacrylatmonophosphat, Ethylenglycolmonomethacrylatmonophosphat und Triethylenglycolmonomethacrylatmonophosphat.

[0093] Die bevorzugte Menge der ethylenisch ungesättigten Komponente beträgt zwischen 0,1 und 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Pulvers und mehr bevorzugt zwischen 0,2 und 20 Gew.-%. Wird die ethylenisch ungesättigte Komponente der Tinte zugefügt, sollte die dynamische Viskosität der Tinte 50 mPa · s nicht übersteigen, da es sonst zu Verstopfungen der Düsen kommen kann. Bevorzugt ist eine dynamische Viskosität von < 25-30 mPa · s.

[0094] Um die Polymerisation der radikalisch polymerisierbaren Komponenten zu initiieren, wird noch ein Redox-Katalysatorsystem hinzugegeben. Verschiedene geeignete Redoxsysteme sind in den US-PSen 5,154,762 und 6,136,885 beschrieben.

[0095] Das Oxidationsmittel sollte mit dem Reduktionsmittel reagieren oder andernfalls mit ihm so zusammenwirken, dass freie Radikale erzeugt werden, die in der Lage sind, die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Komponente zu initiieren. Das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel sind vorzugsweise beide ausreichend lagerstabil. Sie sollten ausreichend wasserlöslich sein, damit sie sich durch schnelles Auflösen rasch im Pulver verteilen und eine angemessene radikalische Reaktionsgeschwindigkeit ermöglichen. Nützliche Oxidationsmittel/Reduktionsmittel-Paare sind in G. S. Misra und U. D. N. Bajpai, "Redox Polymerization", Prog. Polym. Sci., 8, 61-131 (1982) angegeben.

[0096] Bevorzugte Reduktionsmittel umfassen Amine (insbesondere aromatische Amine), Ascorbinsäure, Cobalt(II)chlorid, Eisenchlorid, Eisensulfat, Hydrazin, Hydroxylamin, Oxalsäure, Thioharnstoff und Dithionit-, Thiosulfat-

, Benzolsulfinat- oder Sulfit-salze.

[0097] Bevorzugte Oxidationsmittel umfassen Persulfate, wie Natrium-, Ammonium- und Alkylammoniumpersulfat, Benzoylperoxid, Hydroperoxide wie tert-butyl-Hydroperoxid und Cumolhydroperoxid, Cobalt(III)-Salze wie Cobalt(III)chlorid, Eisen(III)-Salze wie Eisen(III)chlorid, Perborsäure und deren Salze, Permanganatsalze, Wasserstoffperoxid und Kombinationen davon.

[0098] Die Reduktionsmittel und Oxidationsmittel können sich in der Tinte und/oder dem Pulver befinden. Allerdings dürfen sich Reduktionsmittel und Oxidationsmittel nicht zusammen mit der ethylenisch ungesättigten Komponente in der Tinte befinden. Eine gemeinsame Kombination dieser drei Komponenten im Pulver ist vorzugsweise ebenfalls zu vermeiden.

[0099] Die bevorzugte Menge für jedes Reduktionsmittel und Oxidationsmittel beträgt zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 0,02 und 5 Gew.-% bezogen auf die ethylenisch ungesättigte Komponente.

[0100] Um eine frühzeitige Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Komponente vor dem Druckprozeß zu verhindern, kann das Pulver oder die Tinte (je nachdem, wo sich die ethylenisch ungesättigten Komponente befindet) noch Inhibitoren, wie z. B. Benzophenon, Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether enthalten.

#### Prozesshilfen

[0101] Dem Reaktivsystem können auch Komponenten beigemischt werden, die den Schichtauftrag des Reaktivsystems verbessern, indem sie die dessen Rieselfähigkeit erhöhen. Dazu zählen beispielsweise Aerosil und sprühgetrocknetes PVA.

#### Tinte

[0102] Als Tinte können Lösungsmittel wie Wasser, Ketone, Alkohole, Ester und deren Gemische verwendet werden, wobei Wasser und Lösungsmittel auf Wasserbasis bevorzugt sind. Beispiele für geeignete Ketone sind Aceton und Methylcellylketon. Als Alkohole können z. B. Methanol, Ethanol und Isopropanol eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Ester sind Ethylacetat und Acetessigester. Die Tinte kann gegebenenfalls auch Additive wie Flussratenbeschleuniger, Feuchthaltemittel, die bereits vorstehend genannten Reaktionsverzögerer sowie Tenside enthalten.

[0103] Geeignete Flussratenbeschleuniger sind beispielsweise Ethylenglycoldiacetat, Kaliumaluminiumsulfat, Isopropanol, Ethylenglycolmonobutylether, Diethylenmonobutylether, Dodecyldimethylammoniumpropansulfonat, Glycerintriacetat, Ethylacetoacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglycol, Polyacrylsäure oder Natriumpolyacrylat.

[0104] Als Tensid ist beispielsweise Natriumdodecylsulfat (SDS) geeignet.

[0105] Geeignete Feuchthaltemittel sind beispielsweise Glycerin, Ethylenglycol oder Propylenglycol.

[0106] Die nachstehend angegebenen Beispiele erläutern die Erfindung und sind nicht beschränkend aufzufassen.

[0107] Die angegebenen Beispiele 1 und 2 geben bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Reaktivsystems 3 wieder. Das Reaktivsystem 3 besteht aus den Reaktanten 1 und 2 und einem Reaktionsverzögerer. Der Reaktant 1 ist die anorganische Reaktivkomponente und der Reaktant 2 die Polysäure-Komponente des Reaktivsystems 3. Die Vergleichsbeispiele 1 und 2 zeigen bekannte Pulversysteme, die bisher für 3D-Druckverfahren eingesetzt worden sind.

[0108] Die Reaktivsysteme bestehen jeweils aus einem Reaktivsystem-Pulver und der dazugehörigen Tinte und werden in an sich bekannter Weise mittels eines Ink-Jet-3D-Druckverfahrens (vgl. die US-PSen 5,204,055 und 5,902,441) zu einem wasserbeständigen 3D-Objekt mit verbesserter Festigkeit verarbeitet. Geräte, die für das Ink-Jet-3D-Druckverfahren in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind z. B. Geräte des Typs Z<sup>TM</sup>400 und Z<sup>TM</sup>406 der Firma ZCorporation, 20thNorth Avenue, Burlington, MA01803, USA, sowie deren Nachfolgemodelle. Außerdem sind Geräte des Typs Desk-Modeler<sup>TM</sup> der Firma Buss Modeling Technology GmbH (bmt), Florinstraße 18, D-56218 Mülheim-Kärlich, Deutschland, geeignet. Der Anteil des Lösungs-/Quellmittels, das vom Tintenstrahldruckkopf versprüht wird, im Verhältnis zum Pulver ist durch die Technik begrenzt. Geeignete Verhältnisse von Lösungsmittel/Quellmittel zu Pulver betragen vorzugsweise 5–50% und insbesondere 10–30%.

[0109] Die erhaltenen 3D-Objekte können noch Nachbehandlungen wie Reinigen, Wärmebehandlung, Infiltration, Besanden und Bestreichen unterzogen werden. Wärmebehandlung und Infiltration (Wachs-, Harzinfiltration, Infiltration mit wässrigen- oder organischen Lösungen anorganischer Salze, organischer oder polymerer Verbindungen) erhöhen die mechanische Festigkeit des Objektes. Infiltration reduziert außerdem die Porosität.

# DE 101 58 233 A 1

## Beispiel 1

### Pulver

Inhaltsstoff	Verwendetes Material	Zusammensetzung (Gew.-%)	durchschnittliche Partikelgröße (µm)
Reaktant 1	Calciumaluminiumsilikat-Glas (Baseline-Dentsply K900412)	84,64	d50 = 57
Reaktant 2	Polyacrylsäure $M_w = 15000-25000$ g/mol	14,5	d50 = 40-45
Reaktions-verzögerer	Weinsäure	0,86	d50 = 10

### Tinte

Inhaltsstoff	Verwendetes Material	Zusammensetzung
Lösungsmittel	Wasser	85 Gew.-%
Flussraten-beschleuniger	Isopropanol	10 Gew.-%
Feuchthaltemittel	Glycerin	5 Gew.-%
Tensid	SDS	2 g/100 ml
Reaktions-verzögerer	Weinsäure	10 g/100 ml

## Beispiel 2

### Pulver

Inhaltsstoff	Verwendetes Material	Zusammensetzung (Gew.-%)	durchschnittliche Partikelgröße (µm)
Reaktant 1	Zinkoxid/Magnesiumoxid (Poly F Plus Base – Dentsply K900222)	94	d50 = 63
Reaktant 2	Polyacrylsäure $M_w = 15000-25000$ g/mol	6	d50 = 40-45

## Tinte

Inhaltsstoff	Verwendetes Material	Zusammensetzung (Gew.-%)
Lösungsmittel	Wasser	85
Flussraten- beschleuniger	Isopropanol	10
Feuchthaltemittel	Glycerin	5
Tensid	SDS	1 g/100 ml

## Vergleichsbeispiel 1

Pulver:

ZP 14 (Pulver auf Stärke-Cellulose-Dextrose-Basis der Firma ZCorporation).

Tinte:

ZB4a (Tinte auf Wasserbasis der Firma ZCorporation).

## Vergleichsbeispiel 2

Pulver:

Polyvinylalkohol (Pulver der Firma bmt für den DeskModeler™).

Tinte:

Tinte auf Wasserbasis der Firma bmt.

[0110] Aus den Systemen von Beispiel 1 und 2 wurden Probekörper auf dem Deskmodeler der Firma bmt hergestellt. Aus den Systemen der Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurden Vergleichsprobekörper entweder auf einem 3D-Drucker des Typs Z402 der Firma ZCorporation (ZP14) (Vergleichsbeispiel 1) oder auf dem Deskmodeler der Firma bmt (Vergleichsbeispiel 2) hergestellt.

## Biegefestigkeitsmessung – 3-Punkt-Biegeversuch

[0111] Die Biegetests wurden auf der Material-Prüfmaschine Z005/TN2A der Firma Zwick durchgeführt. Die Messung erfolgte mit einem 5 kN Kraftaufnehmer, der Radius des Biegestempels betrug 5 mm und der Radius der Biegeauflage 2 mm.

[0112] Die Stützweite betrug 50 mm, die Höhe der Probekörper 7,5 mm und die Breite der Probekörper 10 mm. Die Vorkraft betrug 1 N, die Vorkraftgeschwindigkeit 10 mm/min und die Prüfgeschwindigkeit 5 mm/min. Die Messergebnisse wurden mit der Software testXpert V 7.01 ausgewertet und sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Material des Probekörpers	Biegefestigkeit (MPa)	E-Modul (MPa)
Calciumaluminiumsilikatglas + Polyacrylsäure (Beispiel 1)	3,2 ± 0,11	890 ± 60
Zinkoxid/Magnesiumoxid (Beispiel 2)	5,1 ± 0,17	1800 ± 50
ZP 14 (Vergleichsbeispiel 1)	2,6 ± 0,11	330 ± 25
Polyvinylalkohol (Vergleichsbeispiel 2)	1,1 ± 0,1	59 ± 7,3

[0113] Tabelle 8 kann entnommen werden, dass die gemäß Beispiel 1 und 2 hergestellten Probekörper gegenüber den gemäß den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellten Probekörpern überlegene Biegefestigkeits- und E-Modul-Werte aufweisen.

[0114] Außerdem ist aus Fig. 1 ersichtlich, dass sich der Probekörper gemäß Beispiel 1 des erfindungsgemäßen Reak-

tivsystems ohne eine Nachbehandlung durch eine verbesserte Wasserbeständigkeit gegenüber den bisher bekannten Systemen auszeichnet.

[0115] So erkennt man auf Bild (2) von Fig. 1, daß sich Probekörper, die mit dem Material aus Vergleichsbeispiel 1 (ZP 14, Stärke-Cellulose-Pulver) erstellt werden, schon nach einigen Minuten fast vollständig in ihre Pulverbestandteile auflösen, wenn sie einer Wasserumgebung ausgesetzt werden.

[0116] Probekörper, die gemäß Vergleichsbeispiel 2 (Polyvinylalkohol) erstellt werden, lösen sich nur allmählich in einer Umgebung aus Wasser auf. Allerdings beginnen diese Probekörper schon nach wenigen Minuten in Wasser zu quellen, was zu einer Erweichung des Probekörpers führt (vgl. Bilder (4) und (5) von Fig. 1).

[0117] 3D-Probekörper, die gemäß Beispiel 1 erstellt worden sind, zeichnen sich durch Wasserbeständigkeit aus. Auch nach 24 Stunden in Wasser (vgl. Bild (7) von Fig. 1) behalten die Probekörper ihre Form und lösen sich nicht in ihre Pulverbestandteile auf. Außerdem erfahren sie keine Erweichung, wie dies bei den Probekörpern gemäß den Vergleichsbeispielen 1 (ZP 14) und 2 (Polyvinylalkohol) der Fall ist (vgl. Bild (7) und (8) von Fig. 1).

#### Patentansprüche

1. Reaktivsystem für das 3D-Drucken, umfassend mindestens eine erste Komponente und mindestens eine zweite Komponente, wobei die erste und die zweite Komponente nach dem Hinzufügen eines flüssigen Mediums chemisch miteinander reagieren und einen Feststoff bilden.
2. Reaktivsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente eine Polysäure und die zweite Komponente eine Polybase ist.
3. Reaktivsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente ein Polyanion und die zweite Komponente ein Polykation ist.
4. Reaktivsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente eine Polysäure und die zweite Komponente eine anorganische Reaktivkomponente ist.
5. Reaktivsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente ein Polyanion und die zweite Komponente eine anorganische Reaktivkomponente ist.
6. Reaktivsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente eine Polybase und die zweite Komponente eine anorganische Reaktivkomponente ist.
7. Reaktivsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente ein Polykation und die zweite Komponente eine anorganische Reaktivkomponente ist.
8. Reaktivsystem nach Anspruch 4 oder 5, wobei die anorganische Reaktivkomponente aus der Gruppe bestehend aus Bariumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Zinkoxid/Magnesiumoxid, Aluminiumchlorid, Aluminiumstearat, Aluminiumsulfat, Aluminiumacetat, Aluminiumnitrat, Calciumcarbonat, Calciumascorbat, Calciumstearat, Calciumlactat, Calciumsaccharat, Calciumhydrogenphosphat, Calciumchlorid, Calciumhydroxid, Calciumphosphat, Calciumacetat, Hydroxylapatit, Calciumnitrat, Calciumfluorborat, Zinkchlorid, Zinkstearat, Zinkacetat, Zinkgluconat, Zinksulfat, Bariumnitrat, Strontiumnitrat, Boratgläsern, Phosphatgläsern, Fluoraluminiumsilikatgläsern, Calciumaluminiumsilikatgläsern sowie Gemischen davon ausgewählt ist.
9. Reaktivsystem nach Anspruch 6 oder 7, wobei die anorganische Reaktivkomponente aus der Gruppe bestehend aus schwach hygroskopischen Phosphaten, Hydrogenphosphaten, Diphosphaten, Triphosphaten, Sulfaten, Sulfiten, Disulfaten, Thiosulfaten, Tetraboraten und deren wasserlösliche Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze.
10. Reaktivsystem nach Anspruch 2 oder 4, wobei die Polysäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alginsäure, Gummi arabicum, Nucleinsäuren, Pektine, Proteine, Carboxymethylcellulose, Ligninsulfonsäuren, säuremodifizierte Stärke, Polymethacrylsäure, Polymethacrylsäure-Copolymer mit Methylmethacrylat, Polyvinylsulfonsäure, Polystyrolsulfonsäure, Polyschwefelsäure, Polyvinylphosphonsäure, Polyvinylphosphorsäure, Acrylsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutaconsäure, Tiglinsäure und Methacrylsäure und den Copolymeren dieser Polysäuren mit Acrylamid, Acrylnitril, Acrylsäureestern, Vinylchlorid, Allylchlorid, Vinylacetat und 2-Hydroxyethylmethacrylat.
11. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 2, 6, 9 und 10, wobei die Polybase ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Chitosan, Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polyvinylpyridin, Polydiallyldimethylamin, Poly[2-(N,N-dimethylamin)-ethylacrylat], Poly[4-(N,N-dimethylamin)-methylstyrol] und den Copolymeren dieser Polybasen mit Acrylamid, Acrylnitril und Acrylsäureestern.
12. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 3, 5 und 8, wobei das Polyanion aus den Natrium-, Ammonium- oder Kaliumsalzen von Alginsäure, Gummi arabicum, Nucleinsäuren, Pektine, Proteine, Carboxymethylcellulose, Ligninsulfonsäuren, säuremodifizierte Stärke, Polymethacrylsäure, Polymethacrylsäure-Copolymer mit Methylmethacrylat, Polyvinylsulfonsäure, Polystyrolsulfonsäure, Polyschwefelsäure, Polyvinylphosphonsäure, Polyvinylphosphorsäure, Acrylsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutaconsäure, Tiglinsäure und Methacrylsäure und den Copolymeren dieser Säuren mit Acrylamid, Acrylnitril, Acrylsäureestern, Vinylchlorid, Allylchlorid, Vinylacetat und 2-Hydroxyethylmethacrylat ausgewählt ist.
13. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 3, 7, 9 und 12, wobei das Polykation aus den Ammoniumverbindungen oder quartären Ammoniumverbindungen von Chitosan, Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polyvinylpyridin, Polydiallyldimethylamin, Poly[2-(N,N-dimethylamin)-ethylacrylat], Poly[4-(N,N-dimethylamin)-methylstyrol] und den Copolymeren dieser Polybasen mit Acrylamid, Acrylnitril und Acrylsäureestern ausgewählt ist.
14. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 2 bis 13, wobei die durchschnittlichen Molekulargewichte der Polysäuren/Polyanionen und der Polybasen/Polykationen zwischen 5000 und etwa 1.000.000 g/mol, vorzugsweise zwischen 5000 und etwa 250.000 g/mol und insbesondere zwischen 5000 und etwa 100.000 g/mol liegen.
15. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 4 bis 14, wobei die Partikelgröße der anorganischen Reaktivkomponente unter 300 µm liegt.
16. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 2 bis 15, wobei die Partikelgröße der/des Polybase/Polykations und

der/des Polysäure/Polyanions unter 300 µm liegt.

17. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 16, weiter umfassend ein oder mehrere Additiv(e) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Reaktionsverzögerern, Füllstoffen, Flexibilisatoren, Prozesshilfen und Spezialreaktivsystemen.

18. Reaktivsystem nach Anspruch 17, wobei die Reaktionsverzögerer aus der Gruppe bestehend aus Salicylsäure, Weinsäure, Dihydroxyweinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und deren Natrium- und Kaliumsalze, Natriumphosphat, Natriumhydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Magnesiumoxid und Zinnfluorid ausgewählt sind.

19. Reaktivsystem nach Anspruch 17 oder 18, wobei die Füllstoffe aus der Gruppe bestehend aus Sand, Quarz, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Aluminiumhydroxid, Nitriden, Kaolin, Talk, Wollastonit, Feldspat, Glimmer, Stärke, Stärkederivaten, Cellulose, Cellulosederivaten, Zinkglas, Borsilikatglas, Polycarbonaten, Polyepoxiden, Polyethylen, Kohlefasern, Glasfasern, Fasern aus Cellulose, Cellulose-Derivaten, Holz, Polypropylen, Aramid, Siliciumcarbid und Aluminiumsilikat ausgewählt sind.

20. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei die Flexibilisatoren aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Copolymeren davon, Gelatine und vorgelatinierte Stärke ausgewählt sind.

21. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 17 bis 20, wobei die Prozesshilfen aus der Gruppe bestehend aus Aerosil und sprühgetrocknetem PVA ausgewählt sind.

22. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 17 bis 21, wobei die Spezialreaktivsysteme aus radikalisch polymerisierbaren Komponenten mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen, oder aus radikalisch polymerisierbaren Komponenten mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen und Säuregruppen, oder

aus radikalisch polymerisierbaren Komponenten mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen und Säure- und Basengruppen bestehen.

23. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 22, wobei das flüssige Medium Wasser, ein wässrig-organisches oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch davon ist.

24. Reaktivsystem nach Anspruch 23, wobei das flüssige Medium aus der Gruppe bestehend aus Aceton, Methyl-ethylketon, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylacetat, Acetessigester und deren Gemischen untereinander und mit Wasser ausgewählt ist.

25. Reaktivsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei der gebildete Feststoff wasserbeständig ist.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -




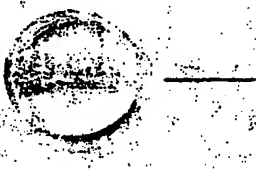

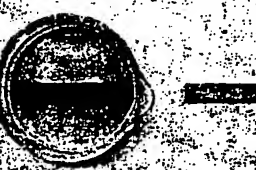
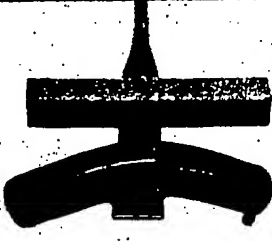


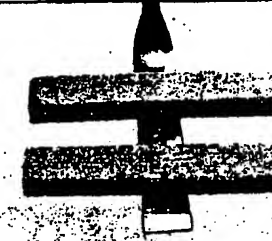
		
<p>Vergleichsbeispiel 1 (1) ZP14-Objekt ohne Wasser</p>	<p>Vergleichsbeispiel 1 (2) ZP14-Objekt in Wasser nach 5 Minuten (links), Vergleichsobjekt ohne Wasser (rechts)</p>	
		
<p>Vergleichsbeispiel 2 (3) Polyvinylalkohol-Objekt ohne Wasser</p>	<p>Vergleichsbeispiel 2 (4) Polyvinylalkohol-Objekt in Wasser nach 5min (links), Vergleichsobjekt ohne Wasser (rechts)</p>	<p>Vergleichsbeispiel 2 (5) Polyvinylalkohol-Objekt in Wasser nach 5min (vorne), Vergleichsobjekt ohne Wasser (hinten)</p>
		
<p>Beispiel 1 (6) Objekte ohne Wasser</p>	<p>Beispiel 1 (7) Objekt in Wasser nach 24h (links), Vergleichsobjekt ohne Wasser (rechts)</p>	<p>Beispiel 1 (8) Objekt in Wasser nach 24h (vorne), Vergleichsobjekt ohne Wasser (hinten)</p>

Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**